

УДК 543.423 : 577.17 : 502.7 : 389.620

ОЦЕНКА РЕЗУЛЬТАТОВ АТОМНО-ЭМИССИОННОГО АНАЛИЗА ПОЧВ И ДОННЫХ ГРУНТОВ ПО КРИТЕРИЯМ КАЧЕСТВА, ПРИНЯТЫМ В ИССЛЕДОВАНИЯХ ПРИКЛАДНОЙ ГЕОХИМИИ

А.И.Кузнецова, О.В.Зарубина
Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН
664033, Иркутск, Фаворского, 1а
E-mail: kuznets @igc.irk.ru

Поступила в редакцию 17 декабря 2002 г., после исправления - 3 апреля 2003 года

Предлагается критерий для оценки правильности элементного анализа минеральных проб. Критерий учитывает принципиальные положения отечественных отраслевых рекомендаций, а также, в отличие от используемых в Программе Глобального картирования [9] и Профессионального тестирования геоаналитических лабораторий [2] – влияние неоднородности распределения элементов на погрешность измерений. По результатам контрольных анализов стандартных образцов почв и донных грунтов (серии GSS и GSD, Китай) показано, что атомно-эмиссионный метод с дуговым возбуждением позволяет получать достоверные данные, соответствующие цели выявления природных вариаций микроэлементов в почвах.

Кузнецова Альбина Ивановна – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник ИГХ СО РАН.

Область научных интересов: спектральный анализ геохимических проб и контроль качества результатов.

Автор более 160 печатных работ, в их числе 3 монографии.

Зарубина Ольга Васильевна - сотрудник Института геохимии СО РАН.

Область научных интересов: почвоведение, аналитическая химия объектов окружающей среды.

Автор 13 публикаций.

При выполнении различных геохимических программ для оценки качества аналитических данных и возможности сравнения элементного состава природных сред разных регионов необходимо иметь обоснованные критерии контроля качества, соответствующие решаемой задаче. При этом контроль качества должен включать как оценку правильности получаемых результатов, так и воспроизводимости измерений. Оценка последней характеристики позволяет сделать заключение о пригодности данного метода анализа для выявления изменения содержания элементов в исследуемом объекте по сравнению с фоном.

Выбор критерия качества является важнейшим моментом при оценивании аналитических результатов. В идеале он должен представлять критерий "соответствия цели" (fitness for purpose), т.е. обозначать допустимую межлабораторную погрешность, $S_{\text{доп}} = f(c)$, позволяющую решать задачу исследования при использовании аналитических данных обозначенного качества. Очевидно, что характер зависимости $S_{\text{доп}} = f(c)$ должен быть указан организаторами программы до начала ее выполнения с учетом того, какое качество ана-

литических данных соответствует цели исследования.

Между тем вопрос о том, как количественно определить «соответствие цели» обсуждается, но остается нерешенным. В разных областях применения аналитических данных на основе профессионального обсуждения были предложены разные подходы. Например, в пищевой промышленности как приемлемая, соответствующая цели, была принята функция, выражающая зависимость стандартного отклонения от концентрации в виде $S(a)=0.01C^{0.8495}$ [1]. Позднее в программе Профессионального тестирования геоаналитических лабораторий (GeoPT) была принята функция $S(a)=0.01C^{0.8495}$ как приемлемая для оценки результатов, предназначенных для использования в «чистой» геохимии, и эта же функция, но с коэффициентом 0,02 в прикладной геохимии [2]. В последнем случае функция записывается в виде:

$$S(a)=0.02C^{0.8495} \quad (1)$$

При расчете значения $S(a)$ и C выражаются в долях концентрации ($1 \text{ мг/кг} \equiv 10^{-6}$) [2].

Использования функции (1) и соответствующего критерия правильности $z' = |X - X_a| / S(a)$ предлагает функциональную оценку результатов в зависимости от содержания элемента. Такой способ оценки применяется во многих лабораториях мира. Здесь X - результат анализа, X_a - принятое содержание в исследуемом образце, $S(a)$ - допустимая погрешность анализа. В протоколе Программы принято, что результат с $Z' \geq \pm 3$ предполагает присутствие неприемлемого источника погрешности и необходимость внесения поправок в методику анализа. Результат с $Z' \leq \pm 2$ признается удовлетворительным.

В то же время вопрос о «соответствии цели» функции (1) и критерия Z' при анализе минеральных проб в программах прикладной геохимии требует обсуждения. Такое обсуждение позволило нам предположить, что зависимость $S(a)=f(c)$, используемая в программе GeoPT, не учитывает главный источник аналитических погрешностей, обусловленный распределением определяемого компонента в веществе пробы [3]. Поэтому совокупность экспериментальных данных, по которым строятся корреляции коэффициента вариации от концентрации $S/c=f(c)$ на основе большого объема аналитической информации, отчетливо разделяется на две группы – для микро- и макрокомпонентов [4, 5]. В области высоких содержаний (для горных пород для концентрации более 0,1%) наблюдается быстрый рост коэффи-

циента вариации с уменьшением концентрации, в области низких содержаний увеличение S/c с уменьшением концентрации выражено слабее. Это различие в характере зависимости $S/c=f(c)$ для микро- и макрокомпонентов по мнению [4,5] связано с неоднородным распределением микроэлементов как в горных породах, так и в водных пробах. Если при определении макрокомпонентов основной вклад в погрешность результатов вносят случайные аналитические погрешности, то при определении микроэлементов дополнительные погрешности в результаты измерений вносит неоднородность распределения. Это относится не только к атомно-эмиссионному методу с дуговым возбуждением [6], но и к другим современным методам (ИСП-МС, ИСП-АЭ), использующим ограниченную аналитическую пробу. Превышение допустимой погрешности по критерию, предлагаемому в Программе профессионального тестирования геоаналитических лабораторий, установлено и при определении микроэлементов рентгено-флюоресцентным методом, использующим большую аналитическую пробу (1, 2г) [7]. Авторы указанной работы согласны с выводом, сделанным в [3] о «строгости» критерия GeoPT для микроэлементов.

Действительно, зависимость $S(a)=f(c)$, основанная на функции (1), является слишком строгой при определении микроэлементов и, напротив, превышает допустимые значения относительно стандартного отклонения воспроизводимости при определении макрокомпонентов в геохимических пробах по [8]. Более того, требования [8] были установлены «как достигнутый уровень внутрилабораторной погрешности» и затем использованы в качестве единых допусков как для внутрилабораторной, так и межлабораторной погрешности. Но согласно выводам В. В.Хитрова, основанным на обработке большого числа межлабораторных экспериментов, эти требования обычно не выполняются, т.к. межлабораторные погрешности бывают выше внутрилабораторных [4]. Поэтому требования GeoPT в условиях межлабораторного эксперимента для оценки правильности результатов микроэлементного анализа определенно являются слишком строгими для использования в программах прикладной геохимии.

Для оценки правильности результатов анализа в другой геохимической программе, а именно, в программе Глобального геохимического картирования, предложен критерий более «соответствующий цели» при анализе минеральных проб [9]. Задача программы состоит в получении по

возможности всеобъемлющих данных о фоновых вариациях металлов в природных системах (почвах, донных отложениях, гумусе, поверхностных водах, горных породах). Для их выявления применяемые аналитические методы должны удовлетворять определенным требованиям. Важнейшей составляющей этих требований является использование стандартных образцов серий CCRMP (Канада) и IGGE-GSS-1-8, почвы и GSD-1-12, донные грунты (Китай) для контроля и оценки правильности. Здесь же предложен критерий правильности, в соответствии с которым величина допустимого расхождения между логарифмами аттестованного и установленного содержания должна удовлетворять условию:

$$\begin{aligned} \Delta \lg C &\leq \pm 0.3, \text{ если } C \leq 3 \text{ п.о.} \\ \Delta \lg C &\leq \pm 0.2, \text{ если } C > 3 \text{ п.о.} \\ \Delta \lg C &\leq \pm 0.1, \text{ если } C > 5\% \end{aligned} \quad (2)$$

где п.о. - предел обнаружения применяемого метода анализа.

Соответственно допустимое относительное отклонение найденного содержания от аттестованного $S_{\text{доп}} = |C_{\text{атт.}} - C_{\text{опр.}}| / C_{\text{атт.}}$ не должно превышать 1; 0,60 и 0,26 (100; 60 и 26%).

Цель данной работы состояла в оценке правильности результатов атомно-эмиссионного анализа стандартных образцов донных грунтов и почв серий GSD и GSS (Китай) по критериям, предлагаемым для геохимических исследований. Стандартные образцы анализировались в условиях [3, 10] в форме внутрилабораторного контроля.

На рис. 1 в качестве примера представлено сравнение величины допустимого относительного отклонения по критериям Глобального картирования (кривая 1) и Профессионального тестирования GeoPT (кривая 2) с величиной $S = |C_{\text{атт.}} - C_{\text{опр.}}| / C_{\text{атт.}}$, установленной в стандартных образцах серий GSS и GSD при определении серебра и свинца. Как следует из результатов на рис. 1, определения серебра и свинца в стандартных образцах удовлетворяют требованиям к точности, указанным в программе Глобального картирования. В то же время S для большинства определений превышает требования GeoPT.

Мы полагаем, что при формулировании критерия качества анализа таких природных сред, как горные породы и почвы, следует учитывать реально наблюдаемый характер изменения межлабораторной воспроизводимости с концентрацией. Для горных пород требования к воспроизводимости отражены в отраслевом стандарте МИ №74 [8]. Требования к воспроизводимости в зави-

симости от концентрации различается для разных элементов, но для большинства микроэлементов допустимая значение S , составляет 0,30 (30%). Учитывая эти требования, зависимость допустимого отклонения от концентрации можно аппроксимировать в виде:

$$\begin{aligned} S &= 0.035C^{0.8495}, & \text{если } C \leq 0,1\% \\ S &= 0.005C^{0.5}, & \text{если } C > 0,1\% \end{aligned}$$

В соответствии с данной аппроксимацией допустимое относительное значение S/c для микроэлементов (0,1-100 мг/кг) изменяется от 0,39 до 0,14 (39-14%), что для большинства элементов не превышает допустимых значений по МИ-74.

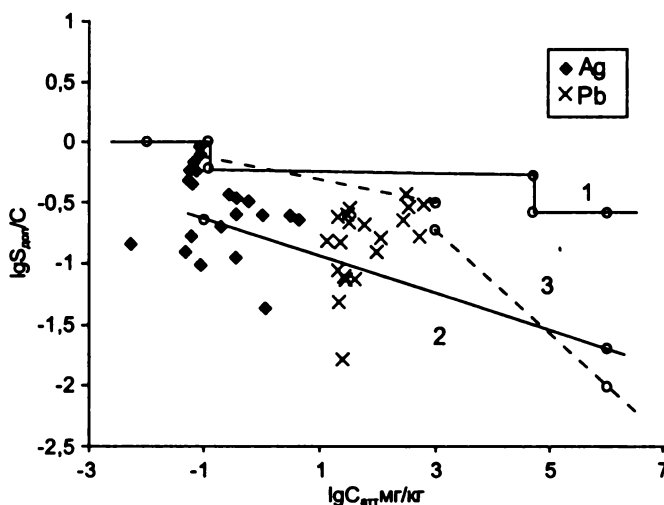


Рис. 1. Сравнение значения $S = |C_{\text{опр.}} - C_{\text{атт.}}| / C_{\text{атт.}}$ при определении Ag и Pb в стандартных образцах почв и донных грунтов серий GSS и GSD с допустимым относительным значением $S_{\text{доп}}$ по критериям Программы Глобального картирования (кривая 1) и Профессионального тестирования геоаналитических лабораторий (кривая 2). Кривая 3 - относительное значение $S_{\text{доп}}$ по критерию (3)

В этом случае при оценке правильности результатов анализа стандартных образцов GSS и GSD в соответствии с МИ 2335-95 [13] в качестве критерия правильности можно принять

$$K = 1,96 S \text{ и } S_{\text{доп}} = K / C_{\text{атт}} \quad (3)$$

т.е. абсолютная величина расхождения между аттестованным и установленным содержанием с вероятностью $p=0,95$ не должна превышать это значение.

Для относительного отклонения критерий записывается в виде: $S_{\text{доп}} = K / C_{\text{атт}}$.

На рис. 1 кривая 3 представляет предлагаемую аппроксимацию $S = f(c)$. Отметим, что отличие зависимостей $S_{\text{доп}} = f(c)$, соответствующих критерию (3), от критерия правильности в программах GeoPT и Глобального картирования проявляется

для содержаний, больших 0,1%, и отражает реально наблюдаемое улучшение точности при определении макрокомпонентов.

В табл. 1 приведены значения допустимого относительного отклонения, соответствующие критериям правильности в геохимических программах Профессионального тестирования геоаналитических лабораторий GeoPT (1) и Глобального картирования (2) в сравнении с предлагаемым критерием (3). Здесь же указаны $S_{\text{доп}}$, соответствующие корреляционным уравнениям для экспериментальных зависимостей межлабораторных коэффициентов вариации, характеризующих среднюю правильность результатов анализа, от концентрации, установленной по большому числу количественных анализов горных пород [4]. Эти зависимости в [4] были представлены в виде:

$$S = 70.8C_0^{-0.11} \% \text{ для микроэлементов } (C_0 \text{ мг/кг}) \quad (4)$$

$$S = 10.7C_0^{-0.60} \% \text{ для макрокомпонентов } (C_0 \%)$$

Как видно из данных табл. 1, критерий качества по (3) отражает реальные аналитические возможности при определении микро- и макрокомпонентов в горных породах, а также более правильно по сравнению с критерием в программе Глобального картирования - изменение $S_{\text{доп}}$ с концентрацией. Более того, он является более строгим для микроэлементов по сравнению с реально наблюдаемой средней правильностью результатов анализа при межлабораторных экспериментах, установленных в [4]. Критерий качества $S_{\text{доп}} = K/\text{Сатт}$ не превышает нормативы оперативного контроля погрешности применяемых нами методик количественного атомно-эмиссионного анализа, составляющих 90-50% для микроэлементов (СТП ИГХ-004 и СТП ИГХ-006).

Таблица 1

Допустимые значения относительного отклонения $S_{\text{доп}}$ %, принятые в геохимических программах для оценки точности результатов

Концентрация	$S_{\text{доп}}$ %			
	(1)*	(2)*	(3)*	(4)*
0,1 мг/кг	22,6	100	78	91
1	16,0	100	55	71
10	11,4	60	39	55
100	8,0	60	27	43
0,1%	5,6	60	31	43
1	4,0	60	10	11
10	2,8	26	3,2	2,7
100	2,0	26	1,0	1,5

*соответствуют критериям, указанным в тексте

На рис.2 сравниваются результаты контрольных определений Zn, Ge, B, Cu, Ni, Co в стандартных образцах почв и донных грунтов GSS и GSD с критериями (2) и (3). Все результаты удовлетворяют критерию (2) (Глобальное картирование) и большинство предлагаемому критерию (3). Промехи по критерию (3) были для Zn, Cu и B в стандартных образцах с содержаниями, не превышающими утроенное значение предела обнаружения применяемой методики, и эти результаты были завышены по сравнению с аттестованными. Завышение результатов в области пределов обнаружения мы связываем с возможным заражением и неправильным учетом контрольного опыта. Но для всех элементов число неудовлетворительных результатов не превышает допустимое по [11] (не более 5-ти промахов для 20 контрольных проб) Для Zn и Cu сделаны необходимые выводы при оценке пределов обнаружения.

Известно, что стандартные образцы аттестуются с определенной погрешностью, и чем ниже содержание элемента, тем выше погрешность аттестации [4]. Для кларковых содержаний погрешность аттестации стандартных образцов может составлять 0.1-0.3 [12], т.е. быть сравнимой с погрешностью анализа. Поэтому если принять критерий качества K как величину допустимого расхождения между аттестованным и установленным содержанием, далее можно рассчитать критерий $Z'(K)$ аналогично используемому в программе GeoPT, но на основе более реальной оценки величины допустимого отклонения, учитывающей неоднородность распределения, присущую микроэлементам, и улучшение воспроизводимости при определении макрокомпонентов.

$$Z'(K) = |C_{\text{опр}} - C_{\text{атт}}| / K, \quad (5)$$

При этом качество результата будет определяться так же, как и Z' в программе GeoPT.

В табл.2 в качестве примера показаны оценки результатов определения Mo, Pb, Sn, V в стандартных образцах почв и донных грунтов по критериям $DlgC$ (2) и $Z'(K)$ (5). Результаты для этих элементов, как и для Zn, Ge, Tl, B, Co, Ga, Ni, Sr, Sc, Ba удовлетворяют указанным критериям качества.

Это позволяет сделать предположение, что оценки содержания микроэлементов в почвах и донных грунтах с использованием применяемых нами методик количественного атомно-эмиссионного анализа являются достоверными.

Для другой характеристики метода анализа, воспроизводимости, в Рекомендациях по глобаль-

ному картированию предложен критерий, согласно которому значение относительного стандартного отклонения воспроизводимости для микро-

элементов не должно превышать 0,30 (30%), что соответствует отечественным отраслевым рекомендациям.

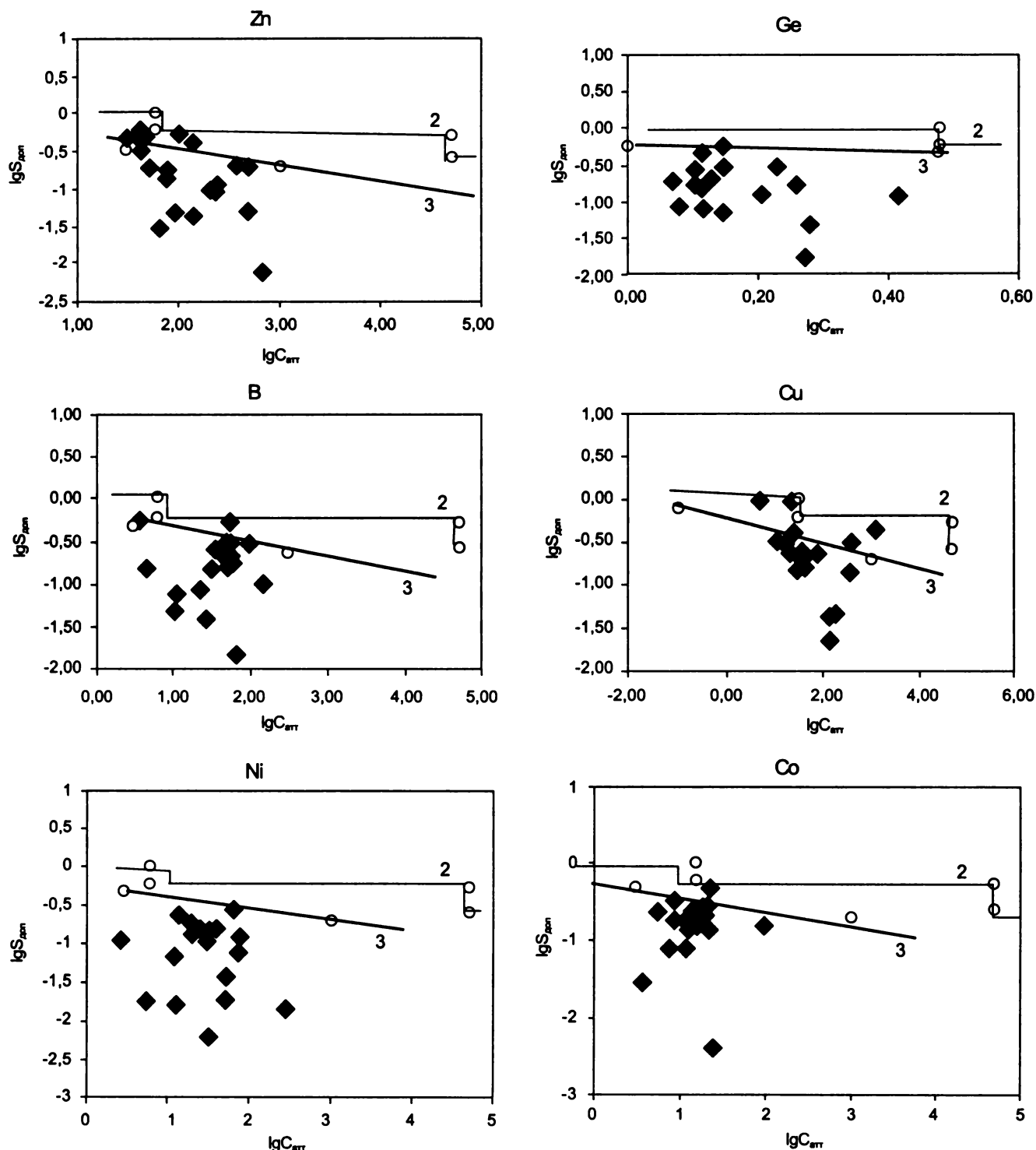


Рис.2. Оценка результатов контрольных определений Zn, Ge, B, Cu, Ni, Co в стандартных образцах почв и донных грунтов GSS и GSD по критериям (2) и (3)

Оценки воспроизводимости результатов определения микроэлементов в почвах при использовании методик атомно-эмиссионного анализа были получены при изучении фоновых вариаций содержания микроэлементов в коллекции из 49-ти почв,

отобранных в ячейке N36E46 Глобальной опорной сети (ГОС) [13, 14]. Изучались составляющие общей погрешности результатов, которая включает кроме аналитической также погрешности, обусловленные природной вариацией элементов.

Таблица 2

Оценка результатов атомно-эмиссионного анализа стандартных образцов донных грунтов (GSD) и почв (GSS) по критериям Глобального картирования ($DlgC \leq \pm 0.3-0.2$) и критерию $Z'(K)=IC_{опр} - C_{атт} / K \cdot C_{опр}$, $C_{атт}$ - мг/кг

CO	Mo				Pb				Sn				V			
	$C_{атт}$	$C_{опр}$	$DlgC$	$Z(K)$	$C_{атт}$	$C_{опр}$	ΔlgC	$Z(K)$	$C_{атт}$	$C_{опр}$	ΔlgC	$Z(K)$	$C_{атт}$	$C_{опр}$	ΔlgC	$Z(K)$
GSD-1	0,74	0,95	0,108	0,494	24,4	24	-0,007	-0,048	3,1	3,7	0,077	0,418	121	170	0,148	1,519
2	2,0	2,4	0,079	0,405	32	41	0,108	0,864	29	18	-0,207	-1,148	16,5	17	0,013	0,084
3	92	55	-0,223	-1,45	40	43	0,031	0,238	3,4	3,4	0,000	0,000	120	139	0,064	0,593
4	0,86	1,1	0,107	0,497	30,4	38	0,097	0,762	4	5,5	0,138	0,842	118	130	0,042	0,380
5	1,2	1,5	0,097	0,468	112	130	0,065	0,596	4,6	5	0,036	0,199	109	130	0,077	0,711
6	7,7	7,2	-0,029	-0,161	27	29	0,031	0,222	2,8	3,4	0,084	0,456	142	200	0,149	1,569
7	1,4	1,2	-0,067	-0,274	350	250	-0,146	-1,257	5,4	6,3	0,067	0,392	96	110	0,059	0,528
8	0,54	0,72	0,125	0,554	21	22	0,020	0,137	9,4	13	0,141	0,978	26	26	0,000	0,000
9	0,64	0,93	0,162	0,772	32,1	25	-0,109	-0,679	2,6	4,2	0,208	1,295	97	124	0,107	1,010
10	1,2	1,5	0,097	0,468	22,6	26	0,061	0,438	1,4	2,3	0,216	1,232	107,0	115	0,031	0,275
11	5,9	6,4	0,035	0,202	636	440	-0,160	-1,484	370	230	-0,206	-1,679	46,8	51	0,037	0,292
12	8,4	8,4	0,000	0,000	285	220	0,112	-0,973	54	50	-0,033	-0,246	46,6	51	0,039	0,307
GSS-1	1,4	2,3	0,216	1,232	98,0	110	0,050	0,445	6,1	10	0,215	1,530	86,0	85	-0,005	-0,041
2	0,98	1,8	0,264	1,520	20,2	22	0,037	0,255	3	4,4	0,166	1,003	62	72	0,065	0,547
3	0,30	0,4	0,125	0,507	26,0	24	-0,035	-0,229	3,5	3,4	-0,013	-0,063	36,5	41	0,050	0,386
4	2,6	4,4	0,228	1,457	58,5	46	-0,104	-0,718	5,7	8,6	0,179	1,205	247,0	190	-0,114	-0,964
5	4,6	5,7	0,093	0,548	552	460	-0,079	-0,786	17,7	20	0,053	0,365	166	180	0,035	0,332
6	18	17	-0,025	-0,156	314	200	-0,196	-1,572	72	58	-0,094	-0,675	130,0	100	-0,114	-0,875
7	2,9	4,3	0,171	1,033	13,6	11,5	-0,073	-0,417	3,6	6,2	0,236	1,596	245	190	-0,110	-0,936
8	1,16	2,2	0,278	1,671	21	26	0,093	0,686	2,8	3,7	0,121	0,684	81,4	100	0,089	0,807

В табл.3 указаны значения среднего содержания элементов в ячейке, а также значения стандартного отклонения и относительного стандар-

тного отклонения для аналитической и общей погрешности измерений.

Таблица3

Составляющие характеристики суммарной погрешности при определении микроэлементов в почвах.
 $S_p, S_{общ}, C_{оп}$, мг/кг

Элемент	$C_{оп}, \text{мг/кг}$	Стандартное отклонение				$A_{min}/C_{оп}$
		S_p	S_p/C	$S_{общ}$	$S_{общ}/C$	
Ag	0,27	0,084	0,31	0,53	1,96	4,7
Mo	0,99	0,18	0,18	0,78	0,79	2,7
B	57,2	11,1	0,19	39,5	0,69	2,9
Sn	2,4	0,37	0,15	0,98	0,41	2,3
Cu	39,5	7,2	0,18	11,6	0,29	2,7
Pb	13,9	1,7	0,12	5,3	0,38	1,8
Co	12	3,06	0,25	6,55	0,55	3,8
Ni	48	9,1	0,19	23	0,48	2,8
Sc	8,7	2,6	0,30	4,2	0,48	4,5
V	129	26,4	0,20	52,5	0,40	3,1
Ba	622	164	0,26	384	0,62	4,0
Cr	150	31,3	0,21	73,9	0,49	3,1
Zn	119	12,3	0,10	36,8	0,31	1,6

Воспроизводимость аналитических измерений (относительное стандартное отклонение S_b/C) для разных элементов составляет 0,10-0,30 (10-30%) и не превышает допустимой для количественных измерений. При этом природные вариации содержаний при оценке по F-критерию значимо превышают погрешность аналитических измерений.

Общая погрешность измерений, учитывающая природное рассеяние содержаний элементов в почвах, наиболее велика для Ag, Mo и В (относительное стандартное отклонение составляет соответственно 1,96; 0,79; 0,69), что обусловлено большими природными вариациями этих элементов. Для серебра неравномерность распределения проявляется уже в ухудшении воспроизводимости аналитических измерений.

В табл.3 указано также значение A_{min}/C_{cp} . Значение A_{min} рассчитано по рекомендации [14] как минимальное превышение содержания над фоном, которое может быть обнаружено при условии $A_{min} = 15S_b$. Соответственно этим оценкам минимальное превышение содержания над фо-

ном, которое может быть обнаружено при использовании результатов применяемых нами методик атомно-эмиссионного анализа, изменяется от 4,9 для серебра до 1,6 для цинка, а для большинства элементов составляет 2-3 раза. Большая величина превышения для серебра также связана с большими природными вариациями этого элемента.

При оценке составляющих общей погрешности измерений при анализе почв не учитывалась погрешность пробоотбора, которая по оценкам [15] может достигать 55% от общей погрешности. Учитывая и эту погрешность, приведенные оценки воспроизводимости, а также установленное выше отсутствие значимых систематических погрешностей при анализе коллекций стандартных образцов почв и донных грунтов GSS и GSD, можно сделать предположение, что используемые нами методики количественного атомно-эмиссионного анализа удовлетворяют требованиям к качеству аналитических данных, предъявляемых при изучении фоновых вариаций почв.

ЛИТЕРАТУРА

1. Horwitz W. Evaluation of Analytical Methods for Regulation of Foods and Drugs // *Anal. Chem.*, 1982, V.54, №1, 67A-76A
2. Thompson M. GeoPT1. International Proficiency Test for Analytical Geochemistry Laboratories—Report on Round 1 (July 1996) / M. Thompson, P.J. Potts. and P.C Webb // *Geostandards Newsletter*. 1996. V.20, №2. P. 295-325
3. Кузнецова А.И. Критерии оценки качества микроэлементного анализа минеральных проб / А.И.Кузнецова, В.А.Русакова, О.В.Зарубина // *Журн. аналит. химии*. 1999. Т.54, №10. С.1014-1019.
4. Хитров В.Г. Надежность анализа горных пород (факты, проблемы, решения) / В.Г.Хитров, Т.Е.Белоусов, Н.А.Божевольнова и др. М.: Наука. 1985. 301 с.
5. Ветров В.А. Микроэлементы в природных средах региона озера Байкал / В.А.Ветров, А.И.Кузнецова. Новосибирск: Изд-во СО РАН, НИЦ ОИГГМ, 1997. 234 с.
6. Кузнецова А.И. Оценка влияния неоднородности минеральных проб на результаты атомно-эмиссионного анализа / А.И.Кузнецова, Н.Л.Чумакова // *Журн. аналит. химии*. 1990. Т.45. С.301-308.
7. Vendemiato M.A. et al. Routine control of accuracy in silicate rock analysis by X-Ray fluorescence spectrometry // *Geostandards Newsletter*. 2001. V.25, №2-3. P.283-291.
8. Методические указания № 74. ИСАМ. Управление качеством аналитической работы. М., 1997.
9. Darnley et al. Recommendation for International Geochemical Mapping. Final report of IGCP Project, 259, Ottawa: Unesco Publishing. 1995. P.121.
10. Кузнецова А.И. Выбор условий и оценка метрологических характеристик совместного определения Ag, В, Cu, Ge, Mo, Pb, Sn, Ti, Zn в геохимических материалах методом атомно-эмиссионной спектрографии / А.И.Кузнецова, Н.Л.Чумакова // *Журн. аналит. химии*, 1988. Т.43, №12. С.2183-2190.
11. Внутренний контроль качества результатов количественного анализа. МИ-2335-95. Екатеринбург. 1997
12. Кузнецова А.И. Атомно-эмиссионное определение бора, германия, молибдена, серебра, олова, таллия и вольфрама в стандартных образцах, рекомендованных для контроля аналитических данных при глобальном геохимическом картировании / А.И.Кузнецова, Н.Л.Чумакова, Л.Л.Петров // *Журн. аналит. химии*, 1999. Т.54, №2. С.205-210.
13. Зарубина О.В. Оценка составляющих погрешности определения микроэлементов в почвах при глобальном геохимическом картировании (на примере ячейки №36E46) / О.В.Зарубина, А.И.Кузнецова, В.А.Романов // *Известия Метрологической академии*. Выпуск 2, ИГТУ. Иркутск 2001. С.43-45
14. Зарубина О.В. Изучение составляющих погрешности и фоновых вариаций микроэлементов в почвах с использованием дисперсионного анализа / О.В.Зарубина, А.И.Кузнецова, В.А.Романов // *Intersib-geochem-01, Тезисы доклада Иркутск, 2001, С.99.*
15. Thompson M. Data quality in applied geochemistry: The requirements, and how to achieve them // *J. of Geo-*

chem. Exploration, 1992. P. 3-22

16. Ramsey M.H. Measurement uncertainty arising from sampling- Implications for the objectives of geoanalysis /

/ Book of Abstr. 3rd International conference on the analysis of geological and environmental materials. Vail, Colorado. 1997. P.69

* * * * *

ESTIMATES OF RESULTS FROM ATOMIC-EMISSION ANALYSIS OF SOIL AND BOTTOM SEDIMENTS USING CRITERIA OF THE QUALITY IN APLIED GEOCHEMISTRY

A.I. Kuznetsova, O.V. Zarubina

The criterion to assess the accuracy of elemental analysis of mineral samples is proposed. This criterion considers principal tenets of Russian industrial recommendations as well as the influence of element distribution on errors of determinations, which were not taken into account by Programs of Global Mapping [9] and professional testing of Geoanalytical Laboratories [2]. The analyses of reference samples of soil and bottom sediments (GSS and GSD series, China) showed that the atomic-emission analysis with an arc excitation provides reliable data, corresponding to revealing natural variations of microelement contents in soil.
